

PAT-NO: JP02002365847A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002365847 A

TITLE: ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER AND METHOD FOR FORMING IMAGE

PUBN-DATE: December 18, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TAKEDA, TOMOHIRO	N/A
INOUE, TOYOFUMI	N/A
YOSHIDA, SATOSHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FUJI XEROX CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2001178399

APPL-DATE: June 13, 2001

INT-CL (IPC): G03G009/087, G03G009/08 , G03G009/083

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic toner of a small particle size having high cleanability and preventing a fog and to provide a method for forming images by using the electrophotographic toner.

SOLUTION: The electrophotographic toner is characterized in that it contains at least a binder resin made of a polyester resin, wax, a wax dispersion assistant component and an abrasive, and the polyester resin consists of aliphatic alcohol, aromatic dicarboxylic acid, polyvalent monomers with three or more valences and shows ≤ 15 mgKOH/g acid value and hydroxyl value, the average dispersion diameter of the wax ranges from 0.2 to 0.4 μm and the proportion of the area possessed by the wax having $\geq 0.4 \mu\text{m}$ dispersion diameter is $\leq 5\%$ of the whole area of the wax, and the average particle size of the toner is $\leq 7 \mu\text{m}$. It is also characterized in that the method for forming images includes a development process, transfer process and a fixing process and uses the above electrophotographic toner as the toner.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

THIS PAGE IS BLANK

THIS PAGE IS BLANK

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-365847
(P2002-365847A)

(43) 公開日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9/08	3 6 5 2 H 0 0 5
9/08	3 6 5		3 7 4
	3 7 4		3 3 1
9/083			1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-178399(P2001-178399)

(22) 出願日 平成13年6月13日 (2001. 6. 13)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社
東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 武田 智裕

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(72) 発明者 井上 豊文

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナーおよび画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 かぶりを防止し、高クリーナビリティで、小粒径の電子写真用トナーおよび該電子写真用トナーを使用する画像形成方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも、ポリエステル樹脂からなる結着樹脂と、ワックスおよびワックス分散助剤成分と、研磨剤と、を有する電子写真用トナーであって、ポリエステル樹脂が、脂肪族アルコール、芳香族ジカルボン酸、3価以上の多価単量体からなり、酸価および水酸基価が15mg KOH/g以下で、ワックスの平均分散径が0.2~0.4μm、分散径0.4μm以上のワックスが占める面積の割合がワックス全体の面積の5%以下、トナーの平均粒径が7μm以下であることを特徴とする電子写真用トナーである。また、現像工程と、転写工程と、定着工程と、を含む画像形成方法であって、トナーが上記電子写真用トナーであることを特徴とする画像形成方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、ポリエステル樹脂からなる結着樹脂と、ワックスおよびワックス分散助剤成分と、研磨剤と、を有する電子写真用トナーであって、前記ポリエステル樹脂が、少なくとも脂肪族アルコール、芳香族ジカルボン酸および3価以上の多価単量体からなり、酸価および水酸基価がそれぞれ15mg KOH/g以下であり、前記ワックスの平均分散径が0.2~0.4 μ mであって、分散径0.4 μ m以上のワックスが占める面積の割合がワックス全体の面積の5%以下であり、トナーの体積平均粒径が7 μ m以下であることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項2】 さらに、磁性粉が30~70質量%含有されていることを特徴とする請求項1に記載の電子写真用トナー。

【請求項3】 前記研磨剤が、表面処理されたアナターゼ型の酸化チタンであり、その1次平均粒子径が30~100nmであることを特徴とする請求項1または2に記載の電子写真用トナー。

【請求項4】 潜像担持体上に形成された静電潜像を、トナーにより現像してトナー画像を形成する現像工程と、該トナー画像を転写材上に転写して転写画像を形成する転写工程と、該転写画像を定着する定着工程と、を含む画像形成方法であって、前記トナーが請求項1~3のいずれかに記載の電子写真用トナーであることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等に用いられる電子写真用トナーおよび画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、トナー用樹脂（結着樹脂）としてはスチレンアクリル系樹脂およびポリエステル系樹脂が製造性や現像・定着性の観点から広く使用されている。しかし、近年、複写機・プリンターとも高速化が要求されてきており、定着性の観点からポリエステル樹脂が多く使用されてきている。前記ポリエステル樹脂としては、製造性・コスト・性能等の観点から、ビスフェノールAをアルコール成分の原料モノマーとして合成したものが一般的である。

【0003】 現像方式も近年変化してきており、これまで二成分現像方式が広く用いられてきたが、この方式ではトナーのみが消費されるため、現像剤中のトナーの濃度割合が低下してしまう。従って、キャリアとの混合割合を一定に保たなければならず、現像装置が大型化するといった問題があった。

【0004】 一方、一成分現像方式では上記問題がなく、装置の小型化等の利点を有するが、帯電付与機能を

有するキャリアを含有しないため、トナーの帯電量制御が二成分方式に比較して難しい。特に、結着樹脂にポリエステル樹脂を使用する場合、スチレンアクリル樹脂に比べ、官能基数が多いため、環境によりトナーの帯電性が大幅に変わってしまい、画像濃度の低下やかぶりの悪化等が起こりやすかった。また、黒色トナーはもちろんのこと、カラートナーでも定着ロールにオイルを使用しない定着方式が近年増加してきている。オイルを使用しない場合、トナー中にワックスを含有させる必要があるが、ビスフェノールAを使用したポリエステル樹脂でもトナー中へのワックス分散径がスチレンアクリル樹脂に比べて大きく、脂肪族アルコールを使用したポリエステル樹脂ではワックス分散径がさらに大きくなり、特に高温高湿環境下での画像濃度低下等の問題が発生する。

【0005】 さらに、小型・低速機のレンジまで画質に対する要求も年々高まってきており、トナーの小粒径化への移行も急速に進んでいるが、上記ビスフェノールAを使用したポリエステル樹脂は、主鎖にベンゼン環を有するためスチレンアクリル系に比べて粉砕性が低い。従って、ポリエステル樹脂を使用したこれまでの電子写真用トナーの体積平均粒径は、7 μ m以上であるのが一般的であった。

【0006】 一成分方式は上記理由により低価格な小型機に使用されることが多く、潜像担持体上の残トナーをクリーニングするシステムもウレタンゴムのドクターブレードのみが一般的であり、トナーのクリーナビリティが二成分方式以上に必要とされる。

【0007】 以上のことから、近年、一成分現像方式用磁性トナーに要求される特性は非常に厳しくなってきた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記実情を考慮し、従来の技術の問題点を解決することを目的としてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、従来のポリエステル樹脂と同等な低温定着性を維持し、かぶりを防止し、帯電の環境依存が小さく、高クリーナビリティであって、粒径の小さい電子写真用トナーを提供することにある。また、本発明の目的は、前記電子写真用トナーを使用し、トナーカートリッジのライフエンドまで高画質な画像が得られる画像形成方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成すべく鋭意研究の結果、本発明者等は、酸価（以下、「AV」ということがある）および水酸基価（以下、「OHV」ということがある）がそれぞれ所定値以下のポリエステル樹脂（結着樹脂）と、トナー中で一定の分散径等を有するワックスおよびワックス分散剤と、研磨剤と、を有する電子写真用トナーによれば、既述のような問題を解決することが可能で、かかる電子写真用トナーを使用し

て画像を形成すれば、トナーカートリッジのライフエンドまで高画質な画像が得られることを見出した。すなわち本発明は、

<1> 少なくとも、ポリエステル樹脂からなる結着樹脂と、ワックスおよびワックス分散助剤成分と、研磨剤と、を有する電子写真用トナーであって、前記ポリエステル樹脂が、少なくとも脂肪族アルコール、芳香族ジカルボン酸および3価以上の多価単量体からなり、酸価および水酸基価がそれぞれ15mg KOH/g以下であり、前記ワックスの平均分散径が0.2~0.4μmであって、分散径0.4μm以上のワックスが占める面積の割合がワックス全体の面積の5%以下であり、トナーの体積平均粒径が7μm以下であることを特徴とする電子写真用トナーである。

【0010】<2> さらに、磁性粉が30~70質量%含有されていることを特徴とする<1>に記載の電子写真用トナーである。

【0011】<3> 前記研磨剤が、表面処理されたアナターゼ型の酸化チタンであり、その1次平均粒子径が30~100nmであることを特徴とする<1>または<2>に記載の電子写真用トナーである。

【0012】<4> 潜像担持体上に形成された静電潜像を、トナーにより現像してトナー画像を形成する現像工程と、該トナー画像を転写材上に転写して転写画像を形成する転写工程と、該転写画像を定着する定着工程と、を含む画像形成方法であって、前記トナーが<1>~<3>のいずれかに記載の電子写真用トナーであることを特徴とする画像形成方法である。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の電子写真用トナーおよび画像形成方法について詳細に説明する。

【0014】<電子写真用トナー>本発明の電子写真用トナーは、少なくとも、ポリエステル樹脂からなる結着樹脂と、ワックスおよびワックス分散助剤成分と、研磨剤と、からなり、磁性粉やその他の成分を含む。

【0015】(ポリエステル樹脂からなる結着樹脂)本発明の電子写真用トナーに使用されるポリエステル樹脂からなる結着樹脂は、少なくとも、脂肪族アルコール、芳香族ジカルボン酸および3価以上の多価単量体を原料モノマーとして重合することによって得られる。

【0016】脂肪族アルコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ペンテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール等の炭素数2~12のアルキレングリコール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のアルキレンエーテルグリコール類；1,4-シクロヘキサジメタノー

ル；等が挙げられる。これらのうちコスト・生産性・品質の観点からネオペンチルグリコールとエチレングリコールとを混合して重合されたものが好ましい。

【0017】芳香族ジカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トルエンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸等およびこれらの無水物や低級アルキルエステル、および側鎖に炭素数4~35の炭化水素基を有するアルキルもしくはアルケニル(無水)コハク酸{ドデセニル(無水)コハク酸、ペンタドデセニル(無水)コハク酸}およびこれらの無水物や低級アルキルエステルが挙げられる。これらの中ではイソフタル酸、テレフタル酸、ジメチルテレフタレート、n-ドデセニル無水コハク酸が好ましく、特にイソフタル酸、テレフタル酸はポリエステルのガラス転移温度を上げ、耐ブロッキング性に寄与し、トナー帯電量や環境依存性の減少、トナー定着部材へのトナー固着の抑制に効果があり好ましい。

【0018】3価以上の多価単量体の具体例としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、ならびにこれらの酸無水物および低級アルキルエステルが挙げられる。これらを用いる場合、トリメリット酸およびこれらの無水物や低級アルキルエステルが、樹脂のTgを高める効果があるとともに、低コストおよび耐オフセット性付与の観点より好ましい。

【0019】上記脂肪族アルコールと、芳香族ジカルボン酸および3価以上の多価カルボン酸との混合比(モル比)は、1:1となるようにすることが好ましいが、所定のポリエステルが生成するように適宜、それぞれの量を変えて調整してもよい。

【0020】結着樹脂としてのポリエステルのAVは、15mg KOH/g以下とし、帯電量の低下防止の観点から、好ましくは3~15mg KOH/g、より好ましくは5~10mg KOH/gとする。15mg KOH/gを超えるとトナー帯電量の温度依存性が大きくなる。また、前記ポリエステル樹脂のOHVは、15mg KOH/g以下とし、トナーの低温定着性の観点から、好ましくは1~15mg KOH/g、より好ましくは1~10mg KOH/gとする。OHVが15mg KOH/gを超えるとトナー帯電量の環境依存性が大きくなり、またトナー定着部材へのトナー固着が低下する。

【0021】ここで、酸価(AV)とは、試料1gに含まれる酸を中和するために必要な水酸化カリウムのミリグラム数をいう。また、水酸基価(OHV)とは、基準油脂分析試験法(日本油脂化学協会編)に従って試料1gをアセチル化するとき水酸基と結合した酢酸を中和するために必要な水酸化カリウムのミリグラム数をい

う。

【0022】当該ポリエステル樹脂は、耐オフセット性の観点から、THF不溶分を1〜30%含有させることが好ましい。また、THF可溶分のピーク分子量は、3000〜6000であることが好ましく、3500〜5500であることがより好ましい。THF可溶分のピーク分子量が、3000未満であると高温定着性が低下しオフセットが発生しやすくなる。THF可溶分のピーク分子量が6000を超えると低温定着性が低下するとともにトナーの粉碎性が低下するため、小粒径トナーが得られにくくなることがある。

【0023】また、当該ポリエステル樹脂のTg（ガラス転移温度）は、50〜70℃であることが好ましく、55〜65℃であることがより好ましい。Tgが50℃未満ではトナーの凝集性および粉体流動性が低下することがある。また、Tgが70℃を超えると低温定着性および粉碎性が低下することがある。さらに、ポリエステル樹脂のMI（メルティンデックス値）は1〜15であることが好ましく、1〜10であることがより好ましい。MIが1未満であると低温定着性が低下するとともに粉碎性が低下することがあり、MIが15を超えると高温定着性が低下しオフセットが発生しやすくなる。

【0024】（ワックスおよびワックス分散剤）本発明の電子写真用トナーに使用するワックス成分は、炭素数8以上のパラフィン、ポリオレフィン等が好ましく、例えば、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス、パラフィンラテックス、マイクロクリスタリンワックス等を使用することが好ましく、なかでも、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックスを使用することがより好ましい。

【0025】また、ワックス分散剤は、トナー中へのワックス分散径を最適にする目的で添加される。使用可能なワックス分散剤としては、ワックスとポリエステル樹脂との相溶性を高められるものであればいかなる樹脂でも使用することが可能であるが、イソプロピルニトリルエンやビニル系モノマーを有するグラフト化合物等を使用することが好適である。

【0026】ワックスの平均分散径は、0.2〜0.4 μm であることを必須とし、好ましくは0.25〜0.35 μm とする。0.2 μm 未満であると、定着ロールへのワックス移行が十分でないため、特に高温時のオフセットが悪化してしまい、0.4 μm を超えると、トナー表面へのワックスの顔出し量が増加してしまうため、特に高温高湿環境下での画像濃度維持性が悪化してしまう。ワックスの平均分散径は、種々の方法で測定することができるが、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）により、トナー断面表面写真から、その断面に存在するワックス粒子の投影円相当径を測定し、これらの平均を求めることができる。

【0027】また、前記分散径が0.4 μm 以上のワッ

クスが占める割合（以下、「面積割合」ということがある）がワックス全体の面積の5%以下であることを必須とし、好ましくは、3%以下とする。5%を超えると、トナー表面へのワックスの顔出し量が増加してしまうため、特に、高温高湿環境下での画像濃度維持性が悪化してしまう。当該面積割合は、トナーの断面の写真からワックスドメインの総表面積と各々の分散径のワックスドメインの面積を測定することにより求めることができる。

【0028】既述のような面積割合は、ワックス分散剤のSP値や添加量を制御することにより、所定の範囲とすることができる。

【0029】（研磨剤）本発明の電子写真用トナーには、研磨剤が含まれている。該研磨剤を含有することで、クリーニング性（クリーナビリティ）を向上させ、ライフエンドまで高画質を維持することができる。本来、ポリエステル樹脂は末端官能基数等に起因してスチレンアクリル系と比較しトナーとしての粉体特性が悪く、良いクリーニング性が得られにくい。また、脂肪族アルコールを原料としたポリエステル樹脂は粉碎性が良いことが利点だが、逆に樹脂としては、潜像担持体のクリーニング性を低下させてしまう。従って、電子写真用トナーに研磨剤を含有させることで、トナーの電荷交換を促進するのみならず、潜像担持体への研磨力を高めるため、トナーカートリッジのライフエンドまで高画質な画像を維持できる。

【0030】研磨剤としては、酸化チタン、酸化セリウム、チタン酸ストロンチウム、表面処理磁性粉等を使用することが可能で、これらに種々の表面処理を施すことが好ましい。なかでも、帯電量均一化およびクリーナビリティアップの観点から、表面処理された酸化チタンが好ましい。表面処理剤としてはクロロシラン、アルコールシラン、シラザン、特殊シリル化剤のいずれのタイプをも使用することが可能である。具体的にはメチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等を挙げることができるが、トナーの帯電性・電荷交換性・潜像担持体研磨性等の観点からデシルトリメトキシシランが最も好ましい。またシリコンオイル処理を併用してもよい。例えば、ジメチルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル等を用いることができる。これらは酸化チタンの吸湿性を低下させるためトナーの高温高湿環境下での帯電低下を防止するのみならず、潜像担持体とトナーの付着力を低減させるため特にOHPシート等の厚紙を

接触型ロール転写する際の中抜け防止の効果もある。

【0031】上記研磨剤の添加量は、トナー粒子に対し、0.1～2.0質量部とすることが好ましく、0.5～1.5質量部とすることがより好ましい。0.1質量部を未満だと、十分な研磨性および電荷交換性が得られず、クリーナビリティが得られないことがあり、2.0質量部を超えると、潜像担持体を研磨する力が強すぎるため、潜像担持体の傷や磨耗による耐久性低下が生じやすい。

【0032】また、酸化チタンを研磨剤とする場合、既述のような表面処理されたアナターゼ型の酸化チタンであって、その1次平均粒子径が30～100nmのものを使用することが好ましい。ルチル型の酸化チタンは、高温高湿下のトナー帯電量を低下させることがあるため、好ましくない。1次粒子径はクリーナビリティと潜像担持体傷の発生防止の観点から上記範囲内にあることが好ましい。

【0033】(磁性粉)本発明の電子写真用トナーには、磁性粉が含有されていることが好ましい。磁性粉を含有させることで、磁性一成分現像剤とすることができる。磁性粉としては、公知の磁性体、例えば、鉄、コバルト、ニッケル等の金属およびこれらの合金；Fe₃O₄、 γ -Fe₂O₃、コバルト添加酸化鉄等の金属酸化物；MnZnフェライト、NiZnフェライト等の各種フェライト；マグネタイト、ヘマタイト；等が使用でき、さらにこれらの表面をシランカップリング剤、チタネートカップリング剤等の表面処理剤で処理したもの、あるいはポリマーコーティングしたもの等を使用することができる。

【0034】磁性粉の混合割合は、トナー粒子(結着樹脂+磁性粉)に対して、30～70質量%とすることが好ましく、35～65質量%とすることがより好ましい。磁性粉が30質量%未満だと、トナー担持体のマグネットによるトナーの拘束力が低下し、トナーの飛散、カブリの問題が発生することがある。一方、70質量%を超えると、画像濃度が低下することがある。また、磁性粉の体積平均粒径は、結着樹脂への分散性の観点から、0.05～0.35 μ mであることが好ましい。

【0035】(その他成分)トナーの流動性あるいは帯電性等を向上させる目的で表面有機処理シリカ等の無機微粉末、チタン酸ストロンチウム等の金属酸化物、脂肪酸あるいはその誘導体および金属塩等の有機微粉末、フッ素系樹脂微粉末等を併用して添加することもできる。その他、公知の離型剤樹脂等を添加することもできる。

【0036】また、現像剤の帯電量を制御する手段としては必要に応じて、例えば、フッ素系界面活性剤、サリチル酸クロム錯体のようなクロム系染料、マレイン酸を単量体成分として含む共重合体のごとき高分子酸、4級アンモニウム塩、ニグロシン等のアジン系染料、カーボンブラック等の帯電制御剤を用いることができる。

【0037】本発明の電子写真用トナーは、いかなる手法を用いてトナー化してもよいが、混練・粉碎方式により製造されることが最も好ましい。すなわち、結着樹脂、磁性体微粉末、離型剤樹脂、帯電制御剤等を熱混練機を用いて熔融混練し、冷却後粉碎、分級を行いトナーを得る方法を適用することが好ましい。

【0038】本発明の電子写真用トナーは、体積平均粒径(D50)を7 μ m以下とすることを必須とし、好ましくは5～7 μ mとする。体積平均粒径が、7 μ mより大きいと粒状性が低下するからである。

【0039】ポリエステル樹脂を構成するモノマーを上記のようにしたことにより、本発明の電子写真用トナーが従来同等な低温定着性を有し、かつライフエンドまで高画質な画像が得ることができる。これは、トナーの高温側耐オフセット性を維持しつつ低温側の熔融粘度を上昇させず、粉碎性が良化したためトナーの小粒径化が可能となったためである。また、AVおよびOHVが低いため、帯電が環境に依存せず安定したこと、およびトナー中のワックス分散径が小さくかつ均一に分散されていることに加え、表面処理された酸化チタン等の研磨剤を添加することによりクリーニング助剤として潜像担持体を常にフレッシュな状態に研磨しているためである。

【0040】本発明の電子写真用トナーは、耐オフセット性を維持しつつ低温定着性を減少させない。これは、ポリエステル樹脂の組成が脂肪族アルコールおよび芳香族ジカルボン酸および3個以上の多価単量体成分からなり、ピーク分子量の異なる高分子成分と低分子成分をバランス良く混合したことにある。

【0041】本発明の電子写真用トナーは、粉碎性が良好であるが、これは、主鎖にベンゼン環を有さない脂肪族アルコールを原料としたポリエステル樹脂を使用しているためである。これに対し、主鎖にベンゼン環を有するビスフェノールAを代表とする芳香族アルコールを原料としたポリエステル樹脂は、結合が強いため割れにくく、小粒径トナーを製造するには不向きである。

【0042】本発明の電子写真用トナーは、環境に依存することなく帯電が安定している。これは、AVおよびOHVのような末端官能基がともに15mg KOH/g以下のため、およびワックス分散助剤を加えていることにより、トナー中でのワックス分散平均径が0.2～0.4 μ mであり、ワックス分散径が0.4 μ m以上のワックスが占める面積の割合がワックス全体の面積の5%以下であるためである。AVは帯電量を得るためある程度必要であるが、AV、OHVとも末端官能基は水分の吸着性を高めるため、摩擦帯電を主とするトナー用樹脂(結着樹脂)はAV・OHVとも低くしたほうが良い。またトナー中のワックス分散径が大きいとトナーの帯電分布がブロードとなるため画像濃度の低下を引き起こすが、ワックス分散助剤を添加することによりワックス分散状態が良好となるためライフエンドまで安定した

画像濃度が得られる。また、表面処理された酸化チタン等の研磨剤が添加されていることにより、トナーに比較して電気抵抗が低い酸化チタンを通じて電荷交換が促進され、特に低温・低湿環境下での帯電性が上がりすぎずに高画質が得られる。

【0043】＜画像形成方法＞以上の如き構成の本発明の電子写真用トナーは、従来公知の画像形成方法、すなわち、潜像担持体上に形成された静電潜像を、トナーにより現像してトナー画像を形成する現像工程と、該トナー画像を転写材上に転写して転写画像を形成する転写工程と、該転写画像を定着する定着工程と、を含む画像形成方法に、好適に用いることができる。前記本発明の電子写真用トナーを用いた本発明の画像形成方法によれば、安定した画像濃度を得ることができ、クリーンニング性が良好なため、長期に渡り安定した画像を形成することができる。

【0044】

【実施例】本発明を以下に示す実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されることはない。なお、トナーの粒度は、粒度測定機T A - I I（コールターカウンタ社製）によりアパーチャー径100 μ mで測定した。

【0045】（実施例1）

ー結着樹脂の製造ー

脂肪族アルコール・・・ネオペンチルグリコール1.8モル、エチレングリコール0.7モル、芳香族ジカルボン酸・・・テレフタル酸2.2モル、3価以上の多価単量体・・・トリメリット酸0.4モル、

上記モノマーを反応釜に入れ、触媒としてジブチル錫オキサイトを添加し、200℃にて分子量を測定しながら反応させ、表1に示すように、ピーク分子量4300、ガラス転移点(T_g)55℃、AV=10.0、OHV=13.5のポリエステル樹脂からなる結着樹脂を得た。ピーク分子量の測定はゲルパーミエーションクロマトグラフィーで、T_gの測定は示差走査熱量計で測定した。AVおよびOHVの測定はKOHによる滴定で求めた。

【0046】ートナーの製造ー

上記結着樹脂：47.5質量部、
マグネタイト（商品名：MTH009F 戸田工業社製）：45.0質量部、
負帯電性帯電制御剤（Fe含有アゾ系染料、商品名：T77、保土谷化学工業社製）：1.0質量部、
ポリプロピレンワックス（商品名：P200 三井化学社製）：3.0質量部、
ポリエチレンワックス（商品名：PE130 クラリアントジャパン社製）：0.5質量部、
ワックス分散助剤（イソプロピルニルトルエン樹脂）：3.0質量部、

【0047】上記材料をヘンシェルミキサーにより粉体混合し、これを設定温度160℃のエクストルーダーにより熱混練した。

【0048】熱混練後、冷却粗粉碎、微粉碎を行い50%体積径D50が6.0 μ mの粉碎物を得た。ここで粉碎性指数の評価も同時に行った。これは一定の粉碎条件下で、獲得したい粉碎粒径まで粉碎するための能力を数値化したものであり、数字は1時間当りに粉碎可能なトナー量で表示した。いうまでもなく数字が大きいほど粉碎性は良好である。結果を表2に示す。

【0049】さらにこの粉碎物を分級して、D50=6.5 μ m、粒径5 μ m以下の粒径分布：40個数%のトナー分級品を得た。得られたトナー分級品100質量部に対して、一次平均粒子径50nmでシリコンオイルおよびデシルシラン処理された研磨剤としてのアナターゼ型酸化チタン（以下、単に「アナターゼ型酸化チタン」という）1.0質量部と、一次平均粒子径12nmのシリコンオイル処理シリカ（以下、単に「シリコンオイル処理シリカ」という）1.2質量部と、をヘンシェルミキサーで外添し、磁性一成分トナー（電子写真用トナー）を得た。得られたトナーを用いて、透過型電子顕微鏡（TEM）により、トナー断面写真を撮影し、その断面に存在するワックス粒子の投影円相当径を測定し、平均分散径を求めた。また、トナーの断面の写真からワックスドメインの総面積と各々の分散径のワックスドメインの面積を測定することにより、0.4 μ m以上のワックスの面積割合を求めた。

【0050】得られた電子写真用トナーについて、デジタル複合機DocuCentre400（富士ゼロックス社製）を用い、以下に示す条件で種々の評価を行った。

【0051】評価条件：

現像バイアス（AC）=1.8kVp-p（周波数2.14kHz）

現像バイアス（DC）=-300V

V_{High}=-420V、V_{Low}=-100V

潜像担持体：表面層バインダーにポリカーボネートを使用した有機感光体

潜像担持体・現像剤担持体間隔=250 μ m

試験環境：10℃/15%RH（低温低湿環境）および28℃/85%RH（高温高湿環境）

【0052】評価内容：評価内容は、初期画質および20,000枚コピーを取った後の画質（環境維持性）と初期定着性である。具体的には、画像濃度（SAD）、カブリ（BKG）、粒状性、定着性である。画像濃度（SAD）はX-rite濃度計によって測定し、カブリ（BKG）および粒状性の評価は目視で行った。またクリーニング性評価は20,000枚コピー後の画質および潜像担持体上のトナー付着レベルを官能評価した。定着性の評価の際の最低定着温度は、前記DocuCentre400の定着器部分を外部に取りだし、定着温

11

度を自由に制御できるようにした改造機にて、定着温度を変えて測定した。坪量8.0g/m²の紙上に定着されたソリッド画像を2つ折りにしてそのレベルを目視グレードし、許容レベルになる最低定着温度を測定した。実用上、問題が無い温度は、ほぼ190℃以下である。また、オフセット発生温度は、同様に前記改造機を用い、定着温度を変えてオフセットの発生レベルを目視にて測定、評価した。実用上、問題が無い温度は、ほぼ235℃以上である。以上の評価結果を表2に示す。

【0053】なお、表2中の評価指標は、以下に示す通りである。

画像濃度(SAD)・・・○：≥1.4、△：1.2～1.4、×：≤1.2、かぶり(BKG)・・・○：問題なし、△：ルーベにて確認できる、×：目視で確認できる、

粒状性・・・○：問題なし、△：ルーベで細線飛び散りが確認できる、×：目視で細線飛び散りあり、

クリーナビリティ・・・○：問題無し、△：潜像担持体上トナー付着あり、×：クリーニング不良による筋発生、

【0054】(実施例2)

ー結着樹脂の製造ー

反応条件として、反応温度を220℃にて、分子量を測定しながら反応させ、実施例1と同様に、結着樹脂を製造した。当該結着樹脂のピーク分子量は5200であり、Tgは62℃であり、AV=8.0、OHV=10.0であった。

【0055】ートナーの製造ー

上記結着樹脂を使用した以外は、実施例1と同様な材料組成・製法を用いて、D50=6.8μm、粒径5μm以下の粒径分布：35質量%のトナー分級品を得た。得られたトナー分級品100質量部に対し、実施例1と同様に、アナターゼ型酸化チタンとシリコンオイル処理シリカを外添し、電子写真用トナーを得た。

【0056】得られた電子写真用トナーについて実施例1と同様な評価を行った。結果を表1および2に示す。

【0057】(実施例3)実施例1と同様に作製したトナー分級品に、アナターゼ型酸化チタンを0.8質量部外添したこと以外は実施例1と同様にして電子写真用トナーを作製した。得られた電子写真用トナーについて実施例1と同様な評価を行った。結果を表1および2に示す。

【0058】(比較例1)

ー結着樹脂の製造ー

アルコール成分・・・ビスフェノールAのPO体8.5モル、ビスフェノールAのEO体1.5モル、カルボン酸成分・・・テレフタル酸8.0モル、フマル酸1.5モル、3価以上の多価単量体・・・トリメリット酸0.3モル、

12

上記材料を実施例1と同様に反応させ、ピーク分子量5200、Tg55℃、AV=8.5、OHV=13.0の結着樹脂を得た。

【0059】ートナーの製造ー

上記結着樹脂を使用した以外は、実施例1と同様な材料組成・製法を用いて、D50=6.5μm、粒径5μm以下の粒径分布：40質量%のトナー分級品を得た。得られたトナー分級品に対し、実施例1と同様に、アナターゼ型酸化チタンとシリコンオイル処理シリカを外添し、電子写真用トナーを得た。得られた電子写真用トナーについて実施例1と同様な評価を行った。結果を表1および2に示す。

【0060】(比較例2)比較例1と同様の結着樹脂を使用して、粉碎および分級の条件を変更することにより、D50=7.6μm、粒径5μm以下の粒径分布：25質量%のトナー分級品にした以外は実施例1と同様に電子写真用トナーを作製した。得られた電子写真用トナーについて実施例1と同様な評価を行った。結果を表1および2に示す。

20 【0061】(比較例3)

ー結着樹脂の製造ー

反応条件として、反応温度を190℃にて、分子量を測定しながら反応させ、実施例1と同様に、結着樹脂を製造した。当該結着樹脂のピーク分子量は4750であり、Tgは58℃であり、AV=34.5、OHV=20.0であった。

【0062】ートナーの製造ー

上記結着樹脂を使用した以外は、実施例1と同様な材料組成・製法を用いて、D50=6.5μm、粒径5μm以下の粒径分布：40質量%のトナー分級品を得た。得られたトナー分級品に対し、実施例1と同様に、アナターゼ型酸化チタンとシリコンオイル処理シリカを外添し、電子写真用トナーを得た。

【0063】得られた電子写真用トナーについて実施例1と同様な評価を行った。結果を表1および2に示す。

【0064】(比較例4)実施例1と同様のトナー分級品100質量部にアナターゼ型酸化チタンを添加せず一次平均粒径12nmのシリコンオイル処理シリカ1.2質量部を外添した以外は実施例1と同様に電子写真用トナーを作製した。得られた電子写真用トナーについて実施例1と同様な評価を行った。結果を表1および2に示す。

【0065】(比較例5)ワックス分散助剤を添加しないこと以外は実施例1と同様に電子写真用トナーを作製した。得られた電子写真用トナーについて実施例1と同様な評価を行った。結果を表1および2に示す。

【0066】

【表1】

13

樹脂物性	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
	脂肪族	脂肪族	脂肪族	芳香族	芳香族	脂肪族	脂肪族	脂肪族
アルコールモノマー								
ビーク分子量	4300	5200	4300	5200	5200	4750	4300	4300
ガラス転移点(T _g)	55°C	62°C	55°C	55°C	55°C	58°C	55°C	55°C
AV	10.0	8.0	10.0	8.5	8.5	34.5	10.0	10.0
OHV	13.5	10.0	13.5	13.0	13.0	20.0	13.5	13.5
ワックス平均分散径(μm)	0.25	0.33	0.25	0.23	0.23	0.30	0.25	1.16
面積割合(≧0.4μm)	2%	3%	2%	1%	1%	3%	2%	15%
体積平均粒径(D50)	6.5μm	6.8μm	6.5μm	6.5μm	7.6μm	6.5μm	6.5μm	6.5μm
粒径5μm以下の粒径分布	40%	35%	40%	40%	25%	40%	40%	40%
酸化チタンの有無	有り	有り	有り	有り	有り	有り	-	有り
酸化チタンの平均粒子径	50nm	50nm	80nm	50nm	50nm	50nm	-	50nm
酸化チタンの添加量(質量%)	1.0	1.0	0.8	1.0	1.0	1.0	-	1.0

【0067】

【表2】

14

	発熱特性		高温高湿初期		高温高湿経時特性		低温低湿初期		低温低湿経時特性		粉砕性指数 (kg/hr)
	最低定着温度	オフセット発生温度	SAD	BKG	熱状性	SAD	BKG	熱状性	SAD	BKG	
実施例1	185°C	235°C	1.52	Q	Q	1.45	Q	Q	1.54	Q	270
実施例2	195°C	240°C	1.53	Q	Q	1.47	Q	Q	1.54	Q	250
実施例3	185°C	235°C	1.50	Q	Q	1.43	Q	Q	1.52	Q	270
比較例1	185°C	240°C	1.53	Q	Q	1.45	Q	Q	1.55	Q	165
比較例2	190°C	240°C	1.49	Q	Δ	1.43	Q	×	1.52	Q	200
比較例3	185°C	240°C	1.47	Q	Q	1.31	Q	Q	1.50	Q	250
比較例4	185°C	235°C	1.48	Q	Q	1.42	Q	Q	1.46	Q	270
比較例5	185°C	235°C	1.44	Δ	Q	1.24	Q	Q	1.51	×	270

10

20

30

40 【0068】

【発明の効果】以上、本発明の電子写真用トナーは、粒径が小さく、従来のポリエステル樹脂と同等な低温定着性を維持し、カブリを防止し、帯電の環境依存性が小さく、高いクリーナビリティを示す。また、本発明の電子写真用トナーを使用した画像形成方法によれば、トナーカートリッジのライフエンドまで高画質な画像が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 吉田 聡
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA02 AA06 AA08 AA15
CA08 CA14 CB07 EA05 EA07
EA10